

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-228292

(43)公開日 平成11年(1999)8月24日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号

F I

C 30 B 29/12

C 30 B 29/12

C 01 B 9/08

C 01 B 9/08

11/22

11/22

C 01 F 11/22

C 01 F 11/22

C 30 B 11/12

C 30 B 11/12

審査請求 未請求 請求項の数32 OL (全12頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-299292

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(22)出願日 平成10年(1998)10月21日

(72)発明者 大場 点

茨城県取手市白山7丁目5番16号株式会社

オプトロン内

(31)優先権主張番号 特願平9-293050

(74)代理人 弁理士 福森 久夫

(32)優先日 平9(1997)10月24日

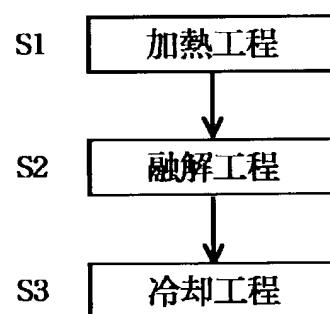
(33)優先権主張国 日本 (JP)

(54)【発明の名称】 フッ化物結晶製造用原料およびその精製方法、フッ化物結晶およびその製造方法並びに光学部品

(57)【要約】

【課題】 扱いの安いフッ化炭素系ガスを用い、結晶にガスが取り込まれて透過率等を低下させるのを回避できる、安価で光学特性にすぐれたフッ化物結晶製造用原料およびその製造方法並びにフッ化物結晶およびその製造方法を提供すること。短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い光学部品を提供すること。

【解決手段】 精製炉内のルツボ304にフッ化物原料305を装入後、精製炉内に反応性ガス306を導入し、フッ化物原料305を反応性ガス雰囲気中において融点未満の温度で加熱し、次いで、精製炉内雰囲気を真空雰囲気または不活性ガス雰囲気としてフッ化物原料305を溶解し、その後フッ化物原料305を冷却して固化することを特徴とする。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化物原料を反応性ガス雰囲気中において該フッ化物原料融点未満の温度で加熱し、次いで、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気において該フッ化物原料を融解し、その後該フッ化物原料を冷却して結晶化することを特徴とするフッ化物結晶製造方法。

【請求項2】 前記反応性ガスはフッ化炭素系ガスであることを特徴とする請求項1記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項3】 前記フッ化炭素系ガスは、四フッ化メタン、三フッ化メタン、二フッ化メタン、六フッ化エタン、八フッ化プロパンから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項2記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項4】 前記融点未満の温度は、該フッ化物原料の融点から50～200℃低い温度であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項5】 前記融点未満の温度での加熱時間は4～30時間であることを特徴とする請求項1ないし4のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項6】 炉内に前記フッ化物原料を配置した後、反応性ガスを導入する前に、該炉内雰囲気を真空雰囲気または不活性ガス雰囲気として該炉内を100～300℃に加熱して脱水を行うことを特徴とする請求項1ないし5のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項7】 前記炉内の圧力が $1 \times 10^{-5}$  Torr未満まで減圧された後前記反応性ガスを炉内に導入することを特徴とする請求項6記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項8】 前記フッ化物原料の溶解時の炉内の圧力を $1 \times 10^{-5}$  Torr未満とすることを特徴とする請求項1ないし7のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項9】 前記反応性ガス雰囲気は、反応性ガスと不活性ガスを含む雰囲気であることを特徴とする請求項1ないし8のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項10】 前記フッ化物原料は、少なくとも1種類以上の希土類元素を総含有量で10 ppmを含むことを特徴とする請求項1ないし9のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項11】 前記フッ化物原料は、フッ化カルシウム、フッ化バリウムまたはフッ化マグネシウムであることを特徴とする請求項1ないし10のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法。

【請求項12】 請求項1ないし11のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造方法で製造したことを特徴とするフッ化物結晶。

【請求項13】 請求項12記載のフッ化物結晶を加工して成形したことを特徴とする光学部品。

2

【請求項14】 フッ化物原料を反応性ガス雰囲気中ににおいて融点未満の温度で加熱し、次いで、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気において該フッ化物原料を融解し、その後該フッ化物原料を冷却して固化することを特徴とするフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項15】 前記反応性ガスはフッ化炭素系ガスであることを特徴とする請求項14記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項16】 前記フッ化炭素系ガスは、四フッ化メタン、三フッ化メタン、二フッ化メタン、六フッ化エタン、八フッ化プロパンから選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項15記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項17】 前記融点未満の温度は、融点から50～200℃低い温度であることを特徴とする請求項14ないし16のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項18】 前記融点未満の温度での加熱時間は4～30時間であることを特徴とする請求項14ないし16のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項19】 前記精製炉内にフッ化物原料を配置した後、反応性ガスを導入する前に、該精製炉内雰囲気を真空雰囲気または不活性ガス雰囲気として該精製炉内を100～300℃に加熱して脱水を行うことを特徴とする請求項14ないし18のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項20】 前記前記精製炉内の圧力が $1 \times 10^{-5}$  Torr未満まで減圧された後、反応性ガスを前記精製炉内に導入することを特徴とする請求項19記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項21】 前記フッ化物原料の溶解時の前記精製炉内の圧力を $1 \times 10^{-5}$  Torr未満とすることを特徴とする請求項14ないし20のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項22】 前記反応性ガス雰囲気は、反応性ガスと不活性ガスを含む雰囲気であることを特徴とする請求項14ないし21のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項23】 前記フッ化物原料は、少なくとも1種類以上の希土類元素を総含有量で10 ppm含むことを特徴とする請求項14ないし22のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項24】 前記フッ化物原料は、フッ化カルシウム、フッ化バリウムまたはフッ化マグネシウムであることを特徴とする請求項14ないし23のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法。

【請求項25】 請求項14ないし24のいずれか1項記載のフッ化物結晶製造用原料の精製方法で精製したことを特徴とするフッ化物結晶製造用原料。

【請求項26】 請求項14ないし24のいずれか1項記載の精製方法で精製したフッ化物結晶製造用原料を成長炉内に配置し、該成長炉内を不活性ガス雰囲気または真空雰囲気にして該フッ化物結晶製造用原料を融解し、次いで、該ルツボを移動させることによりフッ化物結晶製造用原料を冷却して結晶成長させることを特徴とするフッ化物結晶の製造方法。

【請求項27】 前記フッ化物結晶製造用原料を融解する前に、前記成長炉内を反応性ガス雰囲気とし、該反応性ガス雰囲気において該フッ化物結晶製造用原料を融点未満の温度で加熱することを特徴とする請求項26記載のフッ化物結晶の製造方法。  
10

【請求項28】 前記成長炉を反応性ガス雰囲気とする為に用いられる該反応性ガスは、フッ化炭素系ガスであることを特徴とする請求項27記載のフッ化物結晶の製造方法。

【請求項29】 請求項26ないし28のいずれか1項記載の製造方法で製造したことを特徴とするフッ化物結晶。

【請求項30】 請求項29記載のフッ化物結晶を加工して成形したことを特徴とする光学部品。  
20

【請求項31】 135 nmの波長の光に対する内部透過率が70%以上であるフッ化カルシウム結晶からなることを特徴とする請求項30記載の光学部品。

【請求項32】 請求項13記載の光学部品と、該光学部品を透過した光を露光する感光性材料を有する支持体を搭載するためのステージとを有することを特徴とする露光装置。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、フッ化物結晶製造用原料およびその精製方法、フッ化物結晶およびその製造方法並びに光学部品に係り、特に、真空紫外域から遠赤外域までの広い波長範囲において用いられる各種光学素子、レンズ、窓材、プリズム等に好適であるフッ化物結晶、とりわけエキシマレーザー用の光学部品としてのフッ化カルシウム結晶結晶の製造に好適なフッ化物結晶製造用原料およびその精製方法、フッ化物結晶およびその製造方法並びに光学部品に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】例えばフッ化カルシウム等のフッ化物結晶は、真空紫外域から遠赤外域までの広い波長範囲において透過率が高く、各種光学素子、レンズ、窓材、プリズム等に広く利用されている。

【0003】また、短波長での透過特性に優れたホタル石はエキシマレーザー用の光学部材、特に口径が200 mm以上の大口径のレンズ、として有用である。とりわけ、波長135 nmの光に対する内部透過率が70%以上のフッ化カルシウム結晶はArFエキシマレーザーに対する耐久性に優れ、高出力レーザーの繰り返し照射に  
40

よってもその透過特性を劣化させることが少ない。

【0004】このようなフッ化物結晶は、結晶原料のみを融解して、温度勾配のある炉内においてルツボを移動させることにより結晶化させると白濁して失透する傾向を有する。

【0005】①このため、透過特性の良い結晶を得るには、結晶原料の酸化防止と不純物除去のためのスカベンジャーを添加する必要がある。

【0006】そこで、スカベンジャーとして、フッ化鉛(Stockbarger, J. Opt. Soc. Am. 39, (1949)731~740ページ)や、フッ化カドミウム(Radzhabov and Figura, Phys. Stat. Sol. (b) 136, (1986)K55~K59ページ)等を用いる技術が開発されている。

【0007】②また、スカベンジャーを用いる代わりに、反応性ガスを用いてその雰囲気中で原料を溶融した後徐冷して結晶を精製・成長する試みがなされている。反応性ガスとしては、ヘリウムで希釈したフッ化水素ガス(Guggenheim, J. Appl. Phys. 34, 2482~2485ページ(1963), Robinson and Cripe, J. Appl. Phys. 37, 2072~2074ページ(1966)など)、さらにフッ化水素ガスに四フッ化メタン、四フッ化硫黄、三フッ化ホウ素を加えた混合ガス(Pastor, Robinson and Braunstein, Mat. Res. Bull. 15, 469~475ページ(1980))、テフロンの分解生成ガス(Chernovskaya and Korneva, Opt. Tech. 39, 213~215ページ(1972))などが用いられている。

##### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらスカベンジャーを用いる場合には、前記スカベンジャーを構成する金属元素が結晶中に残留してしまう。残留量が多いと透過特性に悪影響を及ぼす可能性が大きい為、添加量を少なくして結晶中への残留量を減少させるなければならない。しかし、逆に添加量が少なすぎるとスカベンジャーとしての効果が減り、結晶原料の酸化等によって透過特性が著しく悪化する。従って、最適なスカベンジャーの添加量を定めることが重要となるが、結晶原料中の水分濃度や不純物含有量によってその値は変化し得るためその作業は非常に複雑なものとなり、製造コストを高めてしまう。

【0009】また、反応性ガスを用いる場合には、反応ガスが融液中に溶解して結晶中に気泡として取り込まれることもしばしば生じ(Guggenheim, J. appl. Phys. 34, 2482~2485ページ(1963))、満足のいく透過特性を得られない場合がほとんどである。

【0010】本発明は、上述した技術的課題に鑑みなされたものであり、スカベンジャーとして反応性ガスを用い、反応温度を適切に定めることによって、結晶に反応性ガスの成分が取り込まれて難く、安価で光学特性にすぐれたフッ化物結晶製造用原料およびその製造方法並びにフッ化物結晶およびその製造方法を提供することを目  
50

的とするものである。

【0011】本発明の別の目的は、短波長で高出力の光を長期間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難い光学部品を提供することにある。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明のフッ化物結晶製造方法は、フッ化物原料を反応性ガス雰囲気中において該フッ化物原料融点未満の温度で加熱し、次いで、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気中において該フッ化物原料を融解し、その後該フッ化物原料を冷却して結晶化することを特徴とする。

【0013】本発明のフッ化物結晶は、上記フッ化物結晶製造方法で製造したことを特徴とする。

【0014】本発明の光学部品は、上記フッ化物結晶を加工して成形したことを特徴とする。

【0015】本発明のフッ化物結晶製造用原料の精製方法は、フッ化物原料を反応性ガス雰囲気中において融点未満の温度で加熱し、次いで、真空雰囲気または不活性ガス雰囲気において該フッ化物原料を融解し、その後該フッ化物原料を冷却して固化することを特徴とする。

【0016】本発明のフッ化物結晶製造用原料は、上記フッ化物結晶製造用原料の精製方法で精製したことを特徴とする。

【0017】本発明のフッ化物結晶の製造方法は、上記精製方法で精製したフッ化物結晶製造用原料を成長炉内に配置し、該成長炉内を不活性ガス雰囲気または真空雰囲気にして該フッ化物結晶製造用原料を溶解し、次いで、該ルツボを移動させることによりフッ化物結晶製造用原料を冷却して結晶成長させることを特徴とする。

【0018】本発明のフッ化物結晶は、上記フッ化物結晶の製造方法で製造したことを特徴とする。

【0019】本発明の光学部品は、上記フッ化物結晶を加工して成形したことを特徴とする。

【0020】本発明の露光装置は、上記光学部品と、該光学部品を透過した光を露光する感光性材料を有する支持体を搭載するためのステージとを有することを特徴とする。

【0021】本発明のフッ化物結晶製造用原料の精製方法は、フッ化物原料の昇温過程で、フッ化物原料を反応性ガス雰囲気に曝す温度を結晶の融点未満までとし、以降の工程を真空雰囲気または不活性ガス雰囲気で行って精製するものである。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】図1は本発明の一実施の形態によるフッ化物結晶製造用原料の精製方法又はフッ化物結晶の製造方法の工程を示している。

【0023】精製の場合は、まず工程S1のように精製炉内に粉末又は粒状のフッ化物原料を配し、該フッ化物原料を加熱する。この時の雰囲気を反応性ガス雰囲気とする。

【0024】本発明に用いられるフッ化物原料としては、例えばフッ化カルシウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウムなどが挙げられる。そして、この原料に含まれる少なくとも1種類以上の希土類元素の質量の総含有量が10ppm未満の原料を用いるとよい。

【0025】ここで、用いられる反応性ガスとしては酸化物と反応するフッ化化合物特にフッ化炭素系ガスが好ましく、具体的には、四フッ化メタン(CF<sub>4</sub>)、三フッ化メタン(CHF<sub>3</sub>)、二フッ化メタン(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)、六フッ化エタン(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)、八フッ化プロパン(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>)から選ばれた1種または2種以上が好ましい。これ以外にも、HF、NF<sub>3</sub>、SF<sub>6</sub>、XeF<sub>2</sub>、BF<sub>3</sub>等を用いることができる。又、これらのガスはAr、He、Ne、Xe等のフッ化性ガスにより希釈されて用いられてもよい。こうすると、反応性ガスが分解し易くなり、反応が早く進行する。

【0026】かかるフッ化炭素系ガスは、他のフッ化化合物のガスに比べて固相における酸化物除去効果が特に優れているため好ましい。また、フッ化炭素系ガスは、腐食性が少ないためその取扱いが容易であるためこの点からも他の反応性ガスを用いるより好ましい。

【0027】加熱工程S1の際のフッ化物原料の温度はフッ化化合物の融点未満とする。特に、融点より50~200°C低い温度が好ましく、融点より75~175°C低い温度がより好ましく、融点より100~150°C低い温度が最も好ましい。融点により近い温度では、反応性ガスが原料中に残存し易くなり、結晶の透光性を低下させてしまうことがある。融点より200°C低いよりもさらに低い温度となると温度では酸化物との反応が不十分となることがある。

【0028】加熱時間としては、4~30時間が好ましく、8~25時間がより好ましく、10~20時間がさらに好ましい。4時間未満では酸化物との反応が不十分の場合があり、30時間を超えると反応で生じるフッ化水素によって炉がダメージを受け易くなる。なお、この加熱時間は一定の温度での保持時間である必要はなく、連続的に又は断続的に温度が変化してもよい。例えば融点より200°C低い温度から、融点より50°C低い温度まで昇温した場合には、その昇温時間を加熱時間と考えてよい。

【0029】工程S1における圧力は0.01気圧以上でありより好ましくは0.1気圧から1気圧の範囲である。また、上記圧力の範囲において圧力を高圧側に設定することで、原料中の大量の不純物を取り除く精製工程で設定される圧力を単結晶の成長工程で設定される圧力よりも高圧に設定することが好ましい。

【0030】反応性ガスを導入して加熱処理工程S1を行った後、工程S2のようにフッ化物原料の溶解を真空雰囲気又は不活性ガス雰囲気中で行う。真空雰囲気の場合、圧力(真空度)を $1 \times 10^{-5}$ Torr未満とするこ

とが好ましい。真空度を $1 \times 10^{-5}$  Torr 未満とすることに、最終的に透過性の優れたフッ化物単結晶を製造することができる。なお、本発明において1気圧は760 Torrのことであり、1気圧は約101.325 kPaのことである。

【0031】工程S2において用いられる不活性ガス雰囲気としては、He、Ne、Ar、Xe等の希ガスから選択される少なくとも一種の雰囲気とすることが好ましい。また、融解工程における、雰囲気中には、反応性ガスがほとんど残存しておらず、反応性ガスが雰囲気中にわずかに残存していてもその量は、フッ化物結晶の内部透過率を下げるほどの量ではない。また、不活性ガス雰囲気中の圧力としては、 $1 \times 10^{-5}$  Torr から1気圧以上の加圧された圧力の範囲において適宜選択すればよい。

【0032】そして、フッ化物原料の融点以上に加熱して融解させた後は、工程S3に示すように原料を冷却する。

【0033】図1に示した一連の工程により原料を精製する場合には、冷却により得られた結晶が単結晶である必要はない為、急冷することもできる。好ましい冷却温度は300°C/h以下である。

【0034】単結晶を得るためのフッ化物結晶の製造方法に図1の工程を採用する場合には、冷却温度としては3~4°C/h程度が好ましい。また、結晶成長の方法としては、ブリッジマン法が好ましく用いられる。

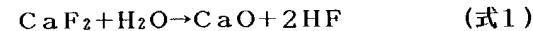
【0035】図2は、本発明の別の実施の形態によるフッ化物結晶の製造原料の精製方法又はフッ化物結晶製造方法のフローチャートと比べると明白なように、本形態では、加熱工程S12前に脱水処理を行っている。見方を変えて加熱処理S12は脱水工程を含んでいると見なしてもよい。

【0036】工程S11では、炉内にフッ化物原料を装入後、反応性ガスを導入する前に、該炉内雰囲気を真空雰囲気または不活性ガス雰囲気として該炉内を100~300°Cに加熱して脱水を行う。その際、一旦、真空度が $1 \times 10^{-5}$  Torr 未満となるまで脱水を行うことが好ましい。

【0037】脱水は、熱による物理的脱離である。

【0038】100°C未満ではフッ化物原料に付着した水分あるいは精製炉の内壁に付着した水分を脱離しきれない。300°Cを超えると式1の反応が進行し多量の酸化物が発生してしまう。100~300°Cの範囲でも特に150~200°Cがより好ましい。

【0039】



$1 \times 10^{-5}$  Torr 未満となるまで真空引きを行うことによりフッ化物原料あるいは精製炉内壁からの水分の脱離は終了し、また、脱離した水分は精製炉内から外部に排気されたと考えることができ、脱水の目的が達成され

10

る。

【0040】不活性ガス雰囲気で脱水する場合には、圧力を0.1気圧以下であり、好ましくは $1 \times 10^{-3}$  Torr 以下、又更に好ましくは $1 \times 10^{-4}$  Torr 以下程度とし、不透性ガスで炉内をバージすればよい。

【0041】脱水工程S11の時間としては数時間程度であり、好ましくは24時間以上、又更に好ましくは40時間程度である。

【0042】脱水工程S11後の加熱工程S12に、融解工程S13、冷却工程S14は、それぞれ図1の工程S1、S2、S3、と同様に行うことができる。

【0043】図3には、温度の経時変化を示す。T0は、フッ化物の融点を示している。前述したとおりT1は100°C~300°Cの範囲内から、T2は融点より200°C低い温度から融点より50°C低い温度の範囲内から選ぶと好ましい。又、図3の一点鎖線のように温度の上昇速度を少なくとも1回変更して抑制することも好ましいものである。更に融解工程においては、融点を超える温度にてもよい。

20

【0044】本発明のフッ化物結晶の製造方法においては、上記精製方法で精製したフッ化物結晶製造用原料を成長炉内のルツボに装入し、該成長炉内を不活性ガス雰囲気または真空雰囲気にして該フッ化物結晶製造用原料を融解するが、この融解前に、精製を行うことが好ましい。すなわち、成長炉においても溶解前に本発明の精製方法と同じ精製を再度行うことがより一層良好な透過性を得る上から好ましい。ただ、フッ化物結晶製造用原料の精製において酸化物の除去が十分に行われ、また、成長炉内の雰囲気から水分の除去が十分に行われている場合には必ずしも必要ない。

【0045】図4に本発明の更に別の実施に形態による結晶製造工程例をフローチャートとして示す。

【0046】フッ化物原料は、結晶に要求される透過特性によって異なるが、透過特性に優れた結晶を得ようとした場合には、高純度の粉末原料を用いなければならぬ。

【0047】なお、原料が既に高純度である場合は、以下に示す精製工程を省略してもよい。

40

【0048】なお、エキシマレーザー用のフッ化カルシウム結晶を製造する場合には、少なくとも1種類以上の希土類元素の総含有量10 ppm未満の原料を用意することが好ましい。

【0049】(精製工程)フッ化物原料を図5に示す精製炉のルツボ304の中に入れる。なお、図5において301は精製炉のチャンバーであり、真空排気系に接続されている。302は断熱材、303はヒーター、304はルツボ、305はフッ化物原料である。306は反応性ガス源であり、バルブ308を介して配管311により精製炉に接続されている。307は不活性ガス源であり、バルブ309を介して配管312により配管31

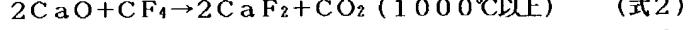
50

1に接続されている。バルブ308, 309を開とするにより不活性ガスで希釈した反応性ガスを精製炉のチャンバー301内に導入することができる。なお、反応性ガス、不活性ガスの流量を制御するためにマスフローコントローラを配管311, 312上に設けてよい。

【0050】精製炉内を真空排気し、真空排気を続けながらヒーターに通電してフッ化物原料305を加熱する。精製炉内の温度を100~300°C程度に保持して、フッ化物原料305中に含まれている吸着水分、精製炉の内壁に付着している水分の大部分を除去する(脱水)。

【0051】精製炉内の真空度が $1 \times 10^{-5}$  Torr未満に達した時点でバルブ308を開として精製炉のチャンバー301内に反応性ガス源306から反応性ガス(例えばフッ化炭素系ガス)を注入する(ガス封入)。

真空度が $1 \times 10^{-5}$  Torr以上では、脱水が十分には\*



その後、精製炉のチャンバー301内を真空排氣する。真空度としては $1 \times 10^{-5}$  Torr未満が好ましい。あるいは、バルブ308を閉め、真空排氣して $1 \times 10^{-5}$  Torr未満とした後、バルブ309を開として精製炉のチャンバー301内をArやHeなどの不活性ガスで置換してもよい。その後、さらに加熱してフッ化物原料305を完全に融解する。続いて融解したフッ化物原料を徐冷(冷却)して結晶を成長させる(溶解・成長)。

【0057】この工程でブロック状フッ化物原料が得られ、このブロック状フッ化物原料の結晶は粒界が存在するものであってよいため、後述する単結晶成長工程のように冷却過程においては精密な温度管理は必要としない。なお、徐冷の際、ルツボ304を引下棒310により引き下げるのが好ましい。引き下げることにより、不純物の除去効果は一層向上する。

【0058】こうして得られたブロック状フッ化物原料のうち特に上部、即ち経時に最後に結晶化した部分を除去する。この部分は不純物が集まりやすいので、この除去作業によって特性に悪影響を与える不純物を除去する。

【0059】必要に応じて再びこのブロック状フッ化物原料を精製炉のルツボに入れて上述したガス封入、溶解、成長、上部除去の一連の工程を複数回繰り返し行う。

【0060】(単結晶成長工程) 次に、精製したブロック状フッ化物原料をルツボに入れ、これを図6に示す成長炉に取り付ける。図6において、401は成長炉のチャンバーであり、真空排氣系に接続されている。402は断熱材、403はヒーター、404はルツボ、405はブロック状フッ化物原料である。なお、410はルツボ引下棒である。406は反応性ガス源、407は不活性ガス源、408, 409はバルブである。311, 312は

\*行われていない可能性があるため $1 \times 10^{-5}$  Torr未満に達してから反応性ガスの導入を行うことが好ましい。

【0052】なお、バルブ308, 309を開として不活性ガス源307からArやHeなどの不活性ガスを導入して反応性ガスを希釈することが望ましい。

【0053】なお、精製炉のチャンバー301内の圧力は1気圧未満で封入することが好ましい。1気圧を超えると反応性ガスが原料中に残留しやすくなる。

【0054】フッ化物原料305を徐々に加熱し、溶解手前の温度で所定時間保持する。

【0055】この過程において、フッ化炭素系ガスはフッ化物原料中の酸化物をフッ化物に変える。たとえば、以下の式に表されるように、四フッ化メタンは酸化カルシウムをフッ化カルシウムに変える。

#### 【0056】

※12は配管であり、配管311上で反応性ガスを不活性ガスで希釈することができる。これらの点は図2に示した精製炉の場合と同様である。

【0061】精製工程と同様にして、脱水、ガス封入、融解を行い、ルツボ引下棒410により徐々にルツボ404を引き下げ、冷却してフッ化物単結晶を成長させる(ブリッジマン法)。ここでガス封入工程は、ブロック状フッ化物原料405の表面および断熱材など成長炉内の構造物中の水分とブロック状フッ化物原料405とが反応して生じた酸化物(式1)をフッ化物に戻す(式2)ことが目的であり、ガス封入前の脱水が十分に行われている場合にはこの工程は省略することが可能である。

【0062】なお、この徐冷では、1時間あたり0.1~5.0 mmの速度でルツボを降下させて徐冷することが結晶欠陥(空孔、転位)の少ない良好な結晶が得られるため好ましいものである。

【0063】(アニール工程) 続いて、結晶成長したフッ化物単結晶を図7に示すアニール炉で熱処理する。なお、図7において、501はアニール炉のチャンバー、502は断熱材、503はヒーター、504はルツボ、505はフッ化物結晶である。

【0064】このアニール工程では、ルツボ504をフッ化物結晶の融点の400~500°C以下の温度に加熱する。加熱時間は20時間以上、より好ましくは20~30時間である。なお、フッ化マグネシウムのように熱衝撃に対して強度のある結晶は、アニール工程を省略してもかまわない。

【0065】(加工、組立工程) その後は、必要とされる光学部品の形状(凸レンズ、凹レンズ、円盤状、板状等)に形成する。かかる光学部品は、例えばフッ化カルシウム結晶の場合、135 nmの波長の光に対する内部

11

透過率が70%以上という優れた特性を有している。

【0066】また、必要に応じて、反射防止膜をフッ化物結晶の光学物品表面に設けるとよい。反射防止膜としては、フッ化マグネシウムや酸化アルミニウム、フッ化アルミニウムが好適に用いられ、これらは抵抗加熱による蒸着や電子ビーム蒸着やスパッタリングなどで形成できる。本発明により得られた光学物品は水をほとんど含まない為に反射防止膜の密着性も優れたものとなる。

【0067】こうして得られたレンズを各種組み合わせれば、エキシマレーザー、特にArFエキシマレーザーに適した光学系を構成できる。特に、フッ化物結晶がフッ化カルシウムの場合、エキシマレーザー光源とフッ化カルシウム結晶からなるレンズを有する光学系と、感光性材料の層が形成された基板を移動させ得るステージとを組み合わせて、ステッパー・スキャナ等の露光装置を構成できる。

【0068】(露光装置)以下では、本発明の光学物品が用いられた露光装置について説明する。

【0069】露光装置としては、レンズ光学系を用いた縮小投影露光装置、レンズ式等倍投影露光装置が挙げられる。

【0070】特に、ウエハー全面を露光するために、ウエハーの1小区画(フィールド)を露光してウエハーを1ステップ移動させて隣の1フィールドを露光する、ステップ・アンド・リピート方式を採用したステッパーが望ましい。勿論、マイクロスキャナ方式の露光装置にも好適に用いられる。

【0071】図9に本発明の露光装置の構成概略図を示す。同図において21は照明光源部であり、22は露光機構部であり、21、22は別個独立に構成されている。即ち両者は物理的に分離状態にある。23は照明光源で、例えばエキシマレーザーのような高出力の大型光源である。24はミラーであり、25は凹レンズ、26は凸レンズであり、25、26はビームエキスパンダーとしての役割を持っており、レーザーのビーム径をおおよそオプティカルインテグレータの大きさに拡げるものである。27はミラーであり、28はレチクル上を均一に照明するためのオプティカルインテグレータである。照明光源部21はレーザー23からオプティカルインテグレータ28まで構成されている。29はミラーであり、30はコンデンサレンズでオプティカルインテグレータ28を発した光束をコリメートする。31は回路パターンが描かれているレチクル、31aはレチクルを吸着保持するレチクルホルダ、32はレチクルのパターンを投影する投影光学系、33は投影レンズ32においてレチクル31のパターンが焼付けられるウエハである。34はXYステージでありウエハ33を吸着保持し、かつステップアンドリピートで焼付けを行う際にXY方向に移動する。35は露光装置の定盤である。

【0072】露光機構部22は、照明光学系の一部であ

10

12

るミラー29から定盤35まで構成されている。36は、TTLアライメント用いられるアライメント手段である。通常露光装置は、この他にオートフォーカス機構、ウエハー搬送機構等々によって構成されこれらも露光機構部22に含まれる。

【0073】図10は、本発明の露光装置用いられる光学物品の一例であり、図9に示す露光装置の投影光学系用いられるレンズである。このレンズアセンブリはL1～L11の11枚のレンズをお互いに接着することなく組みあわせて構成されている。そして、本発明の萤石からなる光学物品は、図9、図10に示すレンズやミラーとして、或いは不図示ではあるが、ミラー式露光装置のミラー・レンズとして用いられる。より好ましくは、レンズ又はミラーの表面に反射防止膜または増反射膜を設けるとよい。

【0074】また本発明のフッ化物結晶からなる光学部品は、アリズムやエタロンとして使用することが出来る。

20

【0075】図11(a)と(b)は本発明のフッ化物結晶からなる光学部品を用いたエキシマレーザー発振器の構成を模式的に表した図である。

【0076】図11(a)が示すエキシマレーザー発振器は、エキシマレーザーを発光させ共振させるための共振器83と、該共振器83から出たエキシマレーザーを絞る絞り穴82と、エキシマレーザーの波長を単波長化させるためのアリズム84と、エキシマレーザーを反射させるための反射鏡81とから構成される。

30

【0077】また、図11(b)が示すエキシマレーザー発振器は、エキシマレーザーを発光させ共振させるための共振器83と、該共振器83から出たエキシマレーザーを絞る絞り穴82と、エキシマレーザーの波長を単波長化させるためのエタロン85と、エキシマレーザー光を反射させるための反射鏡81とから構成される。

30

【0078】本発明のフッ化物結晶からなる光学部品をアリズムやエタロンとして装置内に設けたエキシマレーザー発振器は前記アリズムやエタロンを介してエキシマレーザーの波長をより狭くすることが出来、言い換えればエキシマレーザーを単波長化することが出来る。

40

【0079】この露光装置を用いて、エキシマレーザー光をレチクルのパターンを介して基板上の光増感型レジストに照射すれば、形成すべきパターンに対応した潜像が形成できる。

【0080】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明をより詳細に説明する。

【0081】(実施例1) 希土類元素の含有量が10ppm以下の高純度合成フッ化カルシウム原料(融点1360℃)を図5に示す精製炉のルツボ304に装入して真空排気を行った後、300℃に加熱してフッ化カルシウム原料からの脱水を行った。

50

13

【0082】精製炉のチャンバー301内の真空度が $1 \times 10^{-6}$  Torr以下になった時点でArで30%程度に希釈した四フッ化メタンを精製炉のチャンバー301内に充填し、精製炉のチャンバー301内の圧力を0.5気圧にした。

【0083】そして、フッ化カルシウムの融点未満の温度すなわち、300~1250°Cまでを約50°C/hの速度で昇温したのち精製炉のチャンバー301内を真空排気した。

【0084】精製炉のチャンバー301内の真空度が $1 \times 10^{-5}$  Torr以下になった後さらに1380°Cまで加熱してフッ化物原料を完全に融解した後、ルツボ304を引下棒310により降下させて徐冷し、多結晶体のブロック状フッ化物原料を得た。

【0085】ブロック状フッ化カルシウム原料のルツボ上部にあたる上部を厚さ1mm除去した。

【0086】次に上記ブロック状フッ化カルシウム原料を図6に示す成長炉の単結晶成長用のルツボ404内に入れた。成長炉のチャンバー401内を真空排気した後、上記の精製工程と同様の脱水、ガス封入、融解を行った。

【0087】真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torr、温度を1360°Cとして11時間保った後、成長用のルツボ304を2mm/hの速度で降下させた。この時の温度降下速度は約3~4°C/hに相当する。

【0088】次に、図7に示すアニール炉のルツボ504に成長させたフッ化カルシウム単結晶と、0.1重量%のフッ化亜鉛を入れた。アニール炉のチャンバー504内を排気し、ルツボ504の温度を室温から900°Cに速度100°C/hで上昇させた後、20時間900°Cに保持した。そして、6°C/hの速度で低下させ、室温まで冷却した。

【0089】こうして得られたフッ化カルシウム結晶を切断、研磨して10mm厚の円盤とし、真空紫外域の透過スペクトルと内部透過率の劣化率を測定した。その結果の一部を表1及び図5に示す。

【0090】内部透過率は、真空紫外分光光度計で測定した。また、劣化率は、出力30mJ/cm²のレーザーを $1 \times 10^3$ パルス照射と、 $1 \times 10^4$ R/Hのガンマ線を1時間照射し、照射前後の193nmおよび248nmにおける透過率の減少率で表した。

【0091】(実施例2) 実施例1では精製工程において反応性ガスとして四フッ化メタンを使用したが、本例では、反応性ガスとして、三フッ化メタン( $\text{CH}_\text{F}_3$ )、二フッ化メタン( $\text{CH}_2\text{F}_2$ )、六フッ化エタン

10

14

( $\text{C}_2\text{F}_6$ )、八フッ化プロパン( $\text{C}_3\text{F}_8$ )のそれぞれを使用した。

【0092】それ以外は、実施例1と同様にしてフッ化カルシウム単結晶を作製した。なお、表1、図8には三フッ化メタンの場合の結果を示す。

【0093】その結果、実施例1で示した場合と同様の透過率の結晶が得られた。

【0094】(実施例3) 精製工程でのガス封入後、300°Cから1250°Cまでを約50°C/hの速度で昇温したのち精製炉のチャンバー301内をArガスで置換し(残存した反応性ガスのバージ)、置換後Arガスを封入しチャンバー内を約1気圧とした。さらに1380°Cまで加熱してフッ化物原料を完全に溶融した。それ以外は、実施例1と同様にしてフッ化カルシウム単結晶を作製した。その結果、実施例1で示した場合と同様の透過率の結晶が得られた(表1、図8)。

20

【0095】(実施例4) 精製工程において、精製炉のチャンバー301内の真空度が $1 \times 10^{-6}$  Torr以下になった時点でArで10%程度に希釈した四フッ化メタンを精製炉のチャンバー301内に充填し、精製炉のチャンバー301内の圧力を0.1気圧にした。そして、300°Cから1250°Cまでを約50°C/hの速度で昇温したのち精製炉のチャンバー301内にArガスを充填し、精製炉のチャンバー301内の圧力を1気圧にした。温度の経時変化が図3の実線と同様になるようにヒーターへの通電を制御した。このことによって、四フッ化メタンの濃度を1%程度まで低下させた。さらに1380°Cまで加熱してフッ化物原料を完全に融解した。その結果、実施例1で示した場合と同様の透過率の結晶が得られた。(表1、図5)。

30

【0096】(比較例1) 実施例1では300°Cにおいて脱水を行い、精製炉のチャンバー301内の真空度が $1 \times 10^{-6}$  Torrとなった時点で300°Cのままで反応性ガスの封入を行ったが、本例では、真空度が $1 \times 10^{-6}$  Torrとなった時点で反応性ガスの封入を行うことなく、約50°C/hの速度で300°Cから1380°Cまで加熱・昇温を行い、フッ化物原料の溶解を行った。

40

【0097】1380°Cに達した時点で精製炉のチャンバー301内に反応性ガスの封入を行った。反応性ガスの封入後、15時間保持し、次いで、精製炉のチャンバー301内をArガスで置換し、実施例1と同様に冷却を行うことによりフッ化カルシウム単結晶を得た。

【0098】他の点は実施例1と同様とした。

【0099】

【表1】

	135 nmでの透過率	劣化率
実施例1	80%	1%
実施例2	80%	1%
実施例3	80%	1%
実施例4	80%	1%
比較例1	30%	50%

## 【0100】

【発明の効果】本発明によれば、短波長で高出力の光を長時間繰り返し照射した場合であっても、透過率特性が劣化し難いフッ化物結晶を提供することができる。その結果、安定性、信頼性の高いエキシマレーザー用の光学部品、ひいては露光装置の光学系を提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】加熱工程から冷却工程までを示すフローチャート図である。

【図2】脱水工程から冷却工程までを示すフローチャート図である。

【図3】精製工程の雰囲気を示す変化を示す図である。

【図4】原料の合成から装置組立までの工程を示すフローチャート図である。

## 【図5】精製装置の断面図である。

【図6】成長装置の断面図である。

## 【図7】アニール装置の断面図である。

【図8】実施例における実験結果を示すグラフである。

【図9】本発明のフッ化物結晶を光学物品として用いた露光装置の構成概略図である。

【図10】本発明のフッ化物結晶を光学物品として用いて、露光装置の投影光学系を示す模式図である。

【図11】本発明のフッ化物結晶を用いたエキシマレーザ発振器の光学系を示した模式図である。

## 【符号の説明】

301 精製炉チャンバー、

302 断熱炉、

303 ヒーター、

304 ルツボ、

305 フッ化物原料、

306 反応性ガス源、

307 不活性ガス源、

308, 309 バルブ、

310 ルツボ引下棒、

311, 312 配管、

\* 401 成長炉チャンバー、

402 断熱炉、

403 ヒーター、

404 ルツボ、

405 ブロック状フッ化物原料、

406 反応性ガス源、

20 407 不活性ガス源、

408, 409 バルブ、

410 ルツボ引下棒、

501 アニール炉チャンバー、

502 断熱炉、

503 ヒーター、

504 ルツボ、

505 フッ化物単結晶、

21 照明光源部、

22 露光機構部、

30 23 照明光源、

24 ミラー、

25 凹レンズ、

26 凸レンズ、

27 オプティカルインテグレーター、

29 ミラー

30 コンデンサーレンズ、

31 レチクル、

31a レチクルホルダー、

32 投影光学系、

33 ウエハ、

34 XYステージ、

35 定盤、

36 アライメント手段、

L1~L11 レンズ、

81 反射鏡、

82 紋り穴、

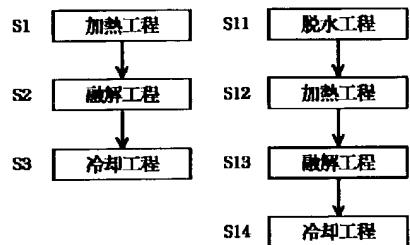
83 共振器、

84 プリズム、

\* 85 エタロン。

\*

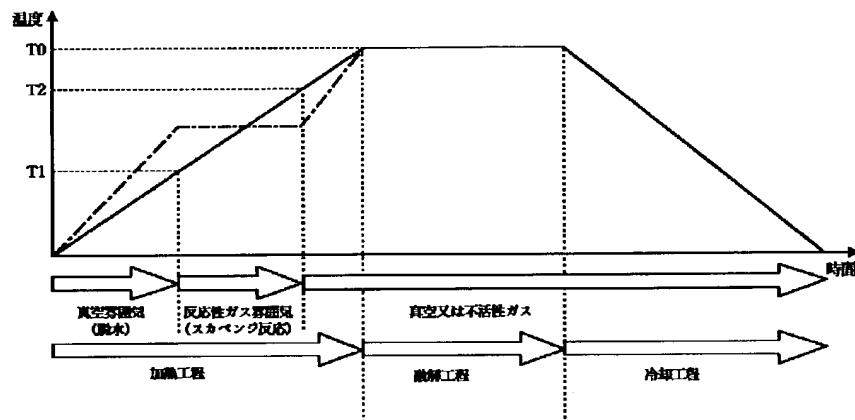
【図1】



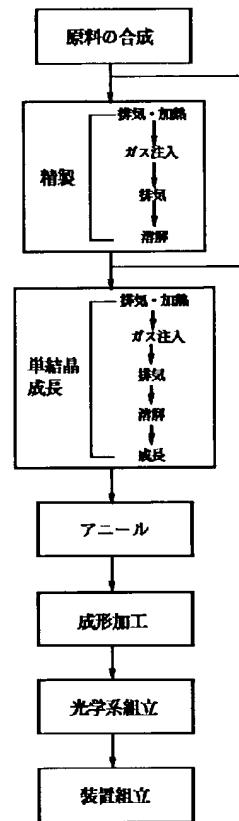
【図2】



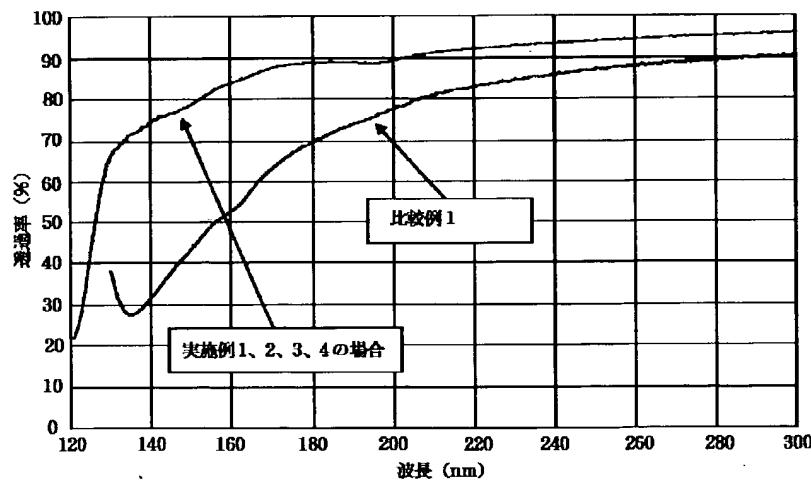
【図3】



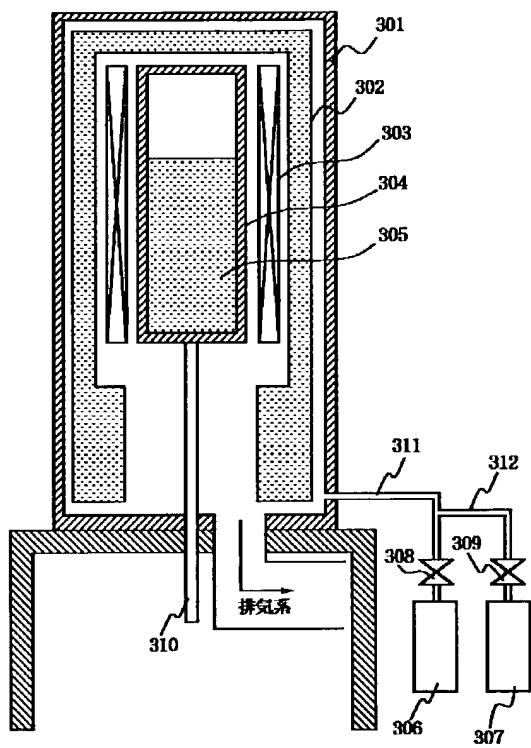
【図4】



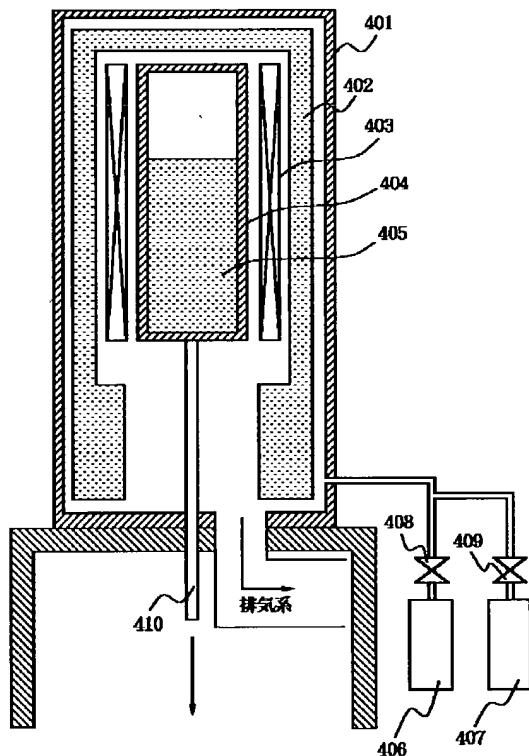
【図8】



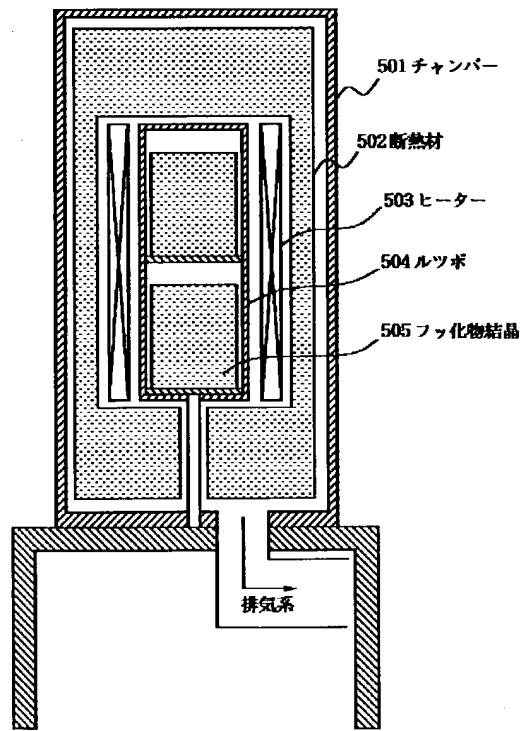
【図5】



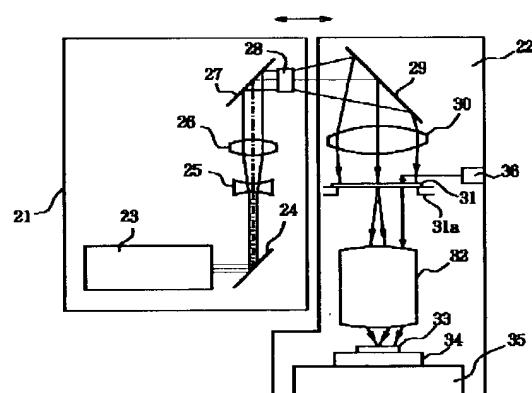
【図6】



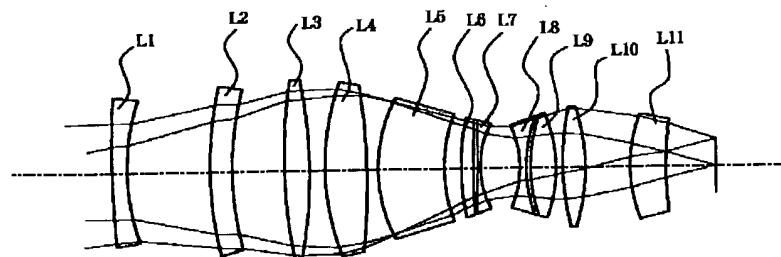
【図7】



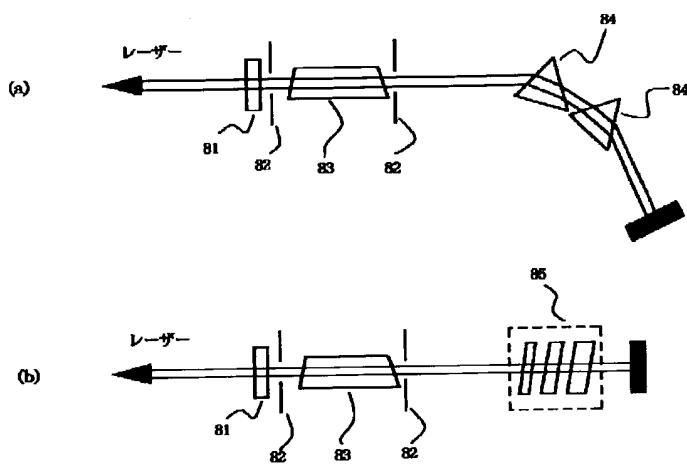
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6  
G 02 B 1/02

識別記号

F I  
G 02 B 1/02